

## BREVET D'INVENTION

Gr. 8. — Cl. 3.

Classification internationale :



1.155.705

C 23 c

Procédé de revêtement de surfaces métalliques et produits destinés à sa mise en œuvre.

SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER résidant en France (Seine).

Demandé le 9 août 1956, à 16<sup>h</sup> 51<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 2 décembre 1957. — Publié le 7 mai 1958.

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 9 août 1955,  
au nom de Société dite : THE PYRENE Company Limited.)

Dans les procédés utilisés de façon courante pour l'application de revêtements de phosphate sur les surfaces métalliques, on traite la surface à recouvrir à l'aide d'un phosphate acide d'un métal, comme le zinc ou le fer, qui entre dans la composition de la couche. Pour des raisons de commodité, on appelle ces solutions « solutions de phosphates formant revêtement ». Les couches produites sont de caractère cristallin, mais dans l'élaboration de ces couches il se forme beaucoup de boue, consistant en phosphates insolubles, qui précipite dans la solution. Ceci se traduit par l'inefficacité du procédé de revêtement, étant donné que toute la quantité de phosphate présente dans la solution ne conduit pas intégralement à la formation de couches. En outre, la présence de boue amène des difficultés quant à son élimination de la solution.

Dans le brevet anglais n° 517.049 déposé le 16 juillet 1938, est décrit l'emploi de solution de phosphate dans lesquelles le cation du phosphate n'entre pas dans le revêtement, et qui renferment comme accélérateur soit le nitrate ou le nitrite usuel, soit un sulfite. Les couches obtenues avec ces solutions sont bien plus légères en poids que celles qui sont produites à l'aide de « solutions de phosphates formant revêtement », et du fait que l'adhérence de la peinture sur une surface métallique quand la surface est déformée est à peu près inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche sous-jacente, ces couches de revêtement qu'on peut appeler « couches légères », conviennent particulièrement comme base de peinture. De plus, la perte de l'éclat de la peinture appliquée sur ces couches légères est moins marquée que lorsque la peinture est appliquée sur les couches formées à l'aide de solution de phosphates formant revêtement. Les couches légères sont apparemment de caractère amorphe et les solutions à partir desquelles on les obtient, ont l'avantage qu'il s'y forme bien moins

de boue que dans les solutions de phosphates formant revêtement. Toutefois, bien qu'il semble que ces couches légères doivent être les plus satisfaisantes sous ces rapports elles ont un désavantage sensible. Les solutions de phosphates formant revêtement ne donnent de couches uniformes que quand la surface métallique a été nettoyée de façon satisfaisante et l'aspect extérieur de la couche est une indication du degré de propreté de la surface. Les couches légères, apparemment amorphes, sont trop minces pour présenter une différence d'aspect des couches sur surface propre ou surface insuffisamment nettoyée, la différence dans la couche n'apparaissant que lorsque la couche devient cristalline. Cette propriété d'« auto-inspection » des solutions de phosphates formant revêtement est une caractéristique de grande utilité dans les procédés à grande échelle.

Il a été maintenant trouvé de façon tout à fait inattendue que l'on peut produire des revêtements cristallins étroitement adhérents en utilisant des solutions qui devraient produire normalement des revêtements légers apparemment amorphes. De plus, la propriété d'« auto-inspection » des solutions de phosphates formant revêtement se manifeste également. Ces revêtements cristallins présentent les avantages sur les revêtements cristallins obtenus à l'aide de phosphates formant revêtement, que la formation de la couche est plus efficace dans la mesure où le phosphate est précisément utilisé presque entièrement à la formation du revêtement et où il n'apparaît pratiquement pas de boue, et où les avantages d'une bonne adhésion de la peinture et d'une bonne conservation de son brillant ne sont pas perdus.

Conformément à l'invention, on forme des revêtements par traitement de la surface métallique avec une solution aqueuse d'orthophosphate primaire d'un métal alcalin, ou d'ammonium, ou d'une base organique contenant moins de 0,02 g par

litre de calcium et ayant un pH compris entre 3 et 6, le pH préféré étant 4,5. Les revêtements obtenus sont uniformément cristallins extrêmement lisses et présentent des propriétés excellentes d'adhésion et de protection. La formation du revêtement prend environ cinq minutes. Par leur aspect extérieur, il est impossible de distinguer ces revêtements de ceux qui sont obtenus à l'aide des solutions de phosphates formant revêtement, et ils sont d'une nature entièrement différente du type normal de revêtement obtenu à partir d'une solution de phosphate pour couche légère. Les revêtements donnent aux surfaces métalliques une excellente résistance à la corrosion et forment une base très satisfaisante pour la peinture. Ces revêtements peuvent aussi servir à faciliter le travail à froid du métal. On peut les appliquer sur surfaces de fer, acier et zinc.

Si la teneur en calcium s'élève au-dessus de 0,02 g par litre les revêtements formés tendent à devenir de caractère amorphe. L'eau normale du robinet contient généralement plus de 0,02 g par litre de calcium, et on doit prendre des mesures en vue de s'assurer que la teneur en calcium de l'eau employée pour la préparation des solutions suivant l'invention est inférieure à ce chiffre. On peut préparer les solutions en dissolvant un orthophosphate primaire d'un métal alcalin ou d'ammonium ou d'une base organique, dans de l'eau contenant moins de 0,02 g par litre de calcium, c'est-à-dire dans l'eau déionisée ou distillée ou de condensation de chaudière. Cependant, il est préférable de faire les solutions par dissolution d'un orthophosphate primaire de métal alcalin ou d'ammonium, ou d'une base organique et d'un agent de précipitation du calcium dans l'eau ordinaire du robinet. On peut préparer ces solutions à un pH compris entre 3 et 6 en les obtenant ainsi prêtes à l'emploi, ou elles peuvent être sous forme de concentrats destinés à être utilisés après dilution. Comme agents convenables de précipitation du calcium on peut employer les produits solubles suivants : fluorures, silicofluorures, phthalates, arséniates, borofluorures et métasilicates; on préfère le silicofluorure d'ammonium. La présence d'agent de précipitation du calcium dans de l'eau renfermant plus de 0,02 g par litre de calcium ne gêne pas du tout la formation du revêtement.

La boue qui se forme dans le procédé suivant l'invention est formée presque entièrement du sel de calcium insoluble qui précipite quand on élimine le calcium de cette manière, mais la quantité en est faible, spécialement en comparaison de la boue qui se forme dans les solutions de phosphates formant revêtement.

On peut aussi préparer les solutions suivant l'invention, à partir d'une composition solide constituée par un mélange d'un orthophosphate primaire

d'un métal alcalin, ou d'ammonium, ou d'une base organique et d'un agent de précipitation du calcium. Bien entendu, si l'eau utilisée contient moins de 0,02 g par litre de calcium il n'est besoin d'aucun agent de précipitation du calcium.

Il s'est avéré que pour régénérer ou remonter la solution il n'est pas, ou pratiquement pas, nécessaire d'ajouter de phosphate, seul l'acide phosphorique étant requis. Dans ce cas, on peut employer une composition solide contenant un phosphate d'une base faible ou du phosphate de bore, le phosphate apportant lors de la dissolution l'acide phosphorique nécessaire.

On peut accélérer l'action de revêtement en ajoutant un accélérateur oxydant dans la solution. Dans les brevets anglais n°s 714.321, 715.607 et 715.608, déposés tous trois le 23 juillet 1948, sont décrits des procédés utilisant des « solutions légères » de phosphatation renfermant divers agents oxydants. Dans le cas présent on peut employer n'importe lequel de ces agents oxydants, bien que le chlorate décrit dans le brevet n° 714.321 précité et l'acide *m*-nitrobenzène sulfonique décrit dans le brevet n° 715.607 précité ne donnent pas particulièrement satisfaction. On peut employer d'autres accélérateurs oxydants et la demanderesse a trouvé en fait que le meilleur accélérateur est la nitroguanidine. Quand on utilise la nitroguanidine à raison de 0,2 à 6 g par litre, on obtient d'excellents revêtements cristallins. Non seulement la nitroguanidine est un bon accélérateur, mais son produit de réduction est l'aminoguanidine; cette dernière s'accumule en solution et remplace le cation initial du phosphate léger, spécialement l'ammonium, sans qu'on constate de changement notable dans le caractère du revêtement. Les produits de réduction de la plupart des autres accélérateurs ont tendance à gêner la formation du revêtement. Un désavantage de l'emploi de la nitroguanidine est sa faible solubilité à froid, soit 0,25 %, qui est trop peu élevée pour permettre la préparation de solutions concentrées en vue de l'obtention et de la régénération des solutions. Cependant on peut fabriquer les solutions à partir d'une composition solide renfermant de la nitroguanidine.

De façon analogue, la composition solide pour régénérer une solution peut contenir de la nitroguanidine. Un exemple d'une composition solide pour la préparation de la solution est donné ci-après (les parties étant en poids) :

Phosphate primaire d'ammonium, 60 parties;  
Silicofluorure d'ammonium, 10 parties;  
Nitroguanidine, 30 parties.

Un exemple d'un mélange convenable pour la régénération de la solution est donné ci-après :

Phosphate de bore, 40 parties;  
Silicofluorure d'ammonium, 30 parties;  
Nitroguanidine, 30 parties.

On peut aussi employer d'autres accélérateurs.

Parmi les phosphates susceptibles d'être employés pour préparer des revêtements légers on préfère l'orthophosphate primaire d'ammonium.

On peut incorporer dans la solution des agents mouillants, seuls ou en mélange, et des solvants émulsifiables en sorte qu'on obtient simultanément nettoyage et revêtement.

L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois la limiter :

On prépare une solution en dissolvant 11,5 g par litre d'orthophosphate primaire d'ammonium et 2 g par litre de silicofluorure d'ammonium, avec de la nitroguanidine à raison de 0,2 à 6 g par litre dans l'eau ordinaire d'une grande ville renfermant environ 0,1 g par litre de calcium. On obtient d'excellents revêtements cristallins en dix minutes sur des plaques d'acier doux préalablement nettoyées avec un solvant, la solution étant à une température de 70 °C. Des solutions contenant 1,25 à 5 g par litre de nitroguanidine forment des revêtements en cinq minutes à 76 °C. Pour des pH inférieurs à 3, il se produit une boue, et pour les pH supérieurs à 5 la bonne uniformité du revêtement n'est plus obtenue. Quand on augmente la température le temps nécessaire pour l'application du revêtement décroît de huit minutes à 50 °C à quatre minutes à 70 °C et au-dessus. Une augmentation de huit fois du nombre de points de la solution de 2,5 à 20 augmente le poids du revêtement de 30 % ; dans ces limites, le temps nécessaire pour terminer le revêtement se révèle indépendant du nombre de points. Au-dessus de 20 points, on obtient des revêtements incomplets et inégaux.

Des solutions analogues préparées et utilisées de façon identique mais ne contenant pas de silicofluorure donnent des revêtements minces, inégaux et difficilement discernables. Les solutions préparées avec de l'eau distillée ne nécessitent pas l'addition de silicofluorure pour donner des revêtements cristallins.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple.

#### RÉSUMÉ

L'invention a principalement pour objets :

1° Un procédé pour l'application sur surface

métallique d'un revêtement cristallin de phosphate, fortement adhérent, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

a. Il consiste à traiter la surface avec une solution aqueuse d'un orthophosphate primaire d'un métal alcalin, ou d'ammonium, ou encore d'une base organique, ladite solution renfermant moins de 0,02 g par litre de calcium et ayant un pH compris entre 3 et 6, et de préférence égal à 4,5;

b. Cette solution contient en outre de la nitroguanidine comme accélérateur de revêtement.

2° Une solution destinée à être employée avec ou sans dilution dans le procédé décrit sous 1°, et remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

a. Elle est préparée en dissolvant dans de l'eau contenant moins de 0,02 g par litre de calcium, un orthophosphate primaire d'un métal alcalin, d'ammonium ou d'une base organique;

b. Suivant une variante l'orthophosphate primaire est dissous avec un agent de précipitation du calcium dans de l'eau ordinaire du robinet;

c. L'agent de précipitation du calcium est le silicofluorure d'ammonium;

d. La solution a un pH compris entre 4 et 6; elle est prête à l'emploi et elle contient également de la nitroguanidine.

3° Une composition solide destinée à la préparation de la solution décrite sous 2° b, cette composition étant constituée notamment par un mélange d'un orthophosphate primaire de métal alcalin, d'ammonium ou de base organique, et d'un agent de précipitation du calcium, constitué en particulier par le silicofluorure d'ammonium, et renfermant éventuellement de la nitroguanidine.

4° Une composition solide destinée à régénérer la solution décrite sous 2° b, cette composition étant constituée notamment par un mélange d'un phosphate d'une base faible ou de phosphate de bore et d'un agent de précipitation du calcium, en particulier le silicofluorure d'ammonium, et contenant éventuellement de la nitroguanidine.

SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER.

Par procuration :

Cabinet LAYOIR.